

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84810293.5

51 Int. Cl.⁴: **C 08 G 59/50**
C 08 J 5/24

22 Anmeldetag: 15.06.84

30 Priorität: 21.06.83 CH 3390/83

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.02.85 Patentblatt 85/7

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Postfach
CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: Gruber, Urs, Dr.
Hangstrasse 18
CH-4144 Arlesheim(CH)

54 Mit einer härtbaren Epoxidharzmatrix imprägnierte Faserverbundmaterialien.

57 Faserverbundsysteme, insbesondere Faserverbund-Lamine, lassen sich vorteilhaft aus einem Faserverbund, imprägniert mit einer härtbaren Epoxidharzmatrix enthaltend

(a) ein flüssiges Epoxidharz oder ein flüssiges Epoxidharzgemisch,

(b) ein aliphatisches oder cycloaliphatisches primäres Monoamin und/oder disekundäres Diamin und

(c) ein katalytisch härtendes tertiäres Amin oder

(d) ein cycloaliphatisches Diamin oder ein aliphatisches, höchstens eine sterisch ungehinderte primäre Aminogruppe enthaltendes Di- oder Polyamin,

durch Vernetzen bzw. Aushärtung der Harzmatrix unterhalb von 120°C herstellen.

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

3-14474/+

Mit einer härtbaren Epoxidharzmatrix imprägnierte Faserverbundmaterialien

Es ist bekannt, zur Herstellung von lagerstabilen Prepregs vorreagierete, noch härtbare Epoxidharzgemische, d.h., B-Stufenharze, oder vorverlängerte, also höhermolekulare Epoxidharze zu verwenden. Derartige Harzsysteme sind entweder fest oder hochviskos, sodass zur Imprägnierung von Fasermaterialien mit diesen Harzen organische Lösungsmittel erforderlich sind, oder sie müssen bei erhöhter Temperatur aus der Schmelze auf das Fasermaterial aufgetragen werden. Ausserdem härten solche Harzsysteme erst bei höheren Temperaturen, d.h., über 120°C aus.

Aus der DE-AS 21 31 929 ist es ferner bekannt, zur Herstellung von Prepregs als Harz Reaktionsprodukte aus aromatischen Polyglycidyläthern mit einem Gemisch aus Monoaminen und Diaminen und als Härter Dicyandiamid zu verwenden. Auch für dieses Harzsystem benötigt man zur Aushärtung Temperaturen von über 120°C.

Es wurde nun gefunden, dass sich die genannten Nachteile vermeiden lassen, wenn man Fasermaterialien mit einem härtbaren, flüssigen, lösungsmittelfreien Epoxidharz oder Epoxidharzgemisch, das als Härter ein bestimmtes Amingemisch auf Basis von Monoaminen enthält, imprägniert und trocknet. Die auf diese Weise erhaltenen Prepregs sind zwar nur beschränkt lagerbeständig, doch können sie unterhalb von 120°C zu wertvollen Formstoffen voll ausgehärtet werden und sind daher vorteilhaft für die Verarbeitung zusammen mit anderen Materialien, welche Temperaturen über 120°C schlecht vertragen, wie Holz oder

bestimmte Kunststoffe, geeignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein mit einer härtbaren, Lösungsmittelfreien Epoxidharzmatrix imprägnierter Faserverbund, enthaltend

- (a) ein flüssiges Epoxidharz oder ein flüssiges Gemisch von Epoxidharzen,
- (b) ein aliphatisches oder cycloaliphatisches primäres Monoamin und/oder disekundäres Diamin und
- (c) ein katalytisch härtendes tertiäres Amin oder
- (d) ein cycloaliphatisches Diamin oder ein aliphatisches, höchstens eine sterisch ungehinderte primäre Aminogruppe enthaltendes Di- oder Polyamin,

wobei in der härtbaren Epoxidharzmatrix pro 1 Epoxidäquivalent des Epoxidharzes (a) 0,15 bis 0,8 Aminwasserstoffäquivalente der Aminkomponente (b) und 0,01 bis 0,1 Mole des tertiären Amins (c) oder 0,85 bis 0,2 Aminwasserstoffäquivalente der Aminkomponente (d) enthalten sind und die Summe der Aminwasserstoffäquivalente aus (b) und (d) 0,85 bis 1,2 pro 1 Epoxidäquivalent beträgt.

Vorzugsweise sind in der zum Imprägnieren geeigneten härtbaren Epoxidharzmatrix pro 1 Epoxidäquivalent 0,2 bis 0,7 Aminwasserstoffäquivalente der Aminkomponente (b) und 0,02 bis 0,06 Mole des tertiären Amins (c) oder 0,7 bis 0,15 Aminwasserstoffäquivalente der Aminkomponente (d) enthalten und beträgt die Summe der Aminwasserstoffäquivalente aus (b) und (d) 0,9 bis 1,1 pro 1 Epoxidäquivalent.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Faserverbund mit einer Epoxidharzmatrix bestehend aus den Komponenten (a), (b) und (c) imprägniert, wobei die Komponente (b) insbesondere ein primäres Monoamin darstellen.

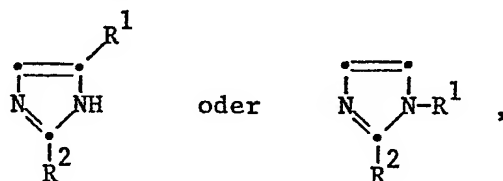
Als Komponente (a) kommen beispielsweise die flüssigen Epoxidharze auf Basis von Bisphenol A oder F oder auf Basis von Phenolnovolaken oder deren Gemische in jedem Mischungsverhältnis in Betracht. Sie können mit einem reaktiven Verdünner, wie beispielsweise Phenyl- oder Kresylglycidyläther, Butandiol diglycidyläther oder Hexahydrophthal-säurediglycidylester, vorzugsweise in einer Menge von 3-50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Epoxidharze, oder mit Diglycidylanilin, vorzugsweise in einer Menge von 3-20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Epoxidharze, gemischt sein. Ferner sind auch Triglycidyl-p-aminophenol und Tetraglycidyl-p,p'-diaminodiphenylmethan, das mit Butandiol diglycidyläther oder Diglycidylanilin gemischt sein kann, geeignete Gemische von Epoxidharzen.

Die genannten Epoxidverbindungen können auch in beliebigen Mischungen untereinander oder mit festen Epoxidharzen, die in der Epoxidharzmischung löslich sind, eingesetzt werden, sofern die Viskosität der Endmischung bei Raumtemperatur kleiner als 4000 mPa.s, vorzugsweise kleiner als 1500 mPa.s ist.

Beispielsweise eignen sich als primäres Monoamin Benzylamin, Cyclohexylamin, Aethanolamin, 2-Aethylhexylamin, 2-Phenyläthylamin, 3-(2-Aethylhexoxy)propylamin, n-Octylamin, 2-Butoxyäthylamin, 2-(2-Hydroxyäthoxy)-äthylamin-1, 3-Isopropoxypropylamin-1 oder 3-Amino-2,2-dimethylpropan-1-ol.

Als disekundäre Diamine (b) sind beispielsweise Piperazin, N,N'-Dicyclohexylhexamethyldiamin-1,6 oder N,N'-Bis-(β -cyanoäthyl)-hexamethyldiamin-1,6 geeignet. Die genannten primären Monoamine und disekundären Diamine stellen bekannte Verbindungen dar und sind grösstenteils im Handel erhältlich.

Die tertiären Amine (c), die als katalytisch wirkende Härtungsmittel eingesetzt werden, stellen ebenfalls bekannte, zum Teil im Handel erhältliche Härtungsmittel für Epoxidharze dar. Solche werden beispielsweise von H. Lee und K. Neville im "Handbook of Epoxy Resins", 1967, Kapitel 9, beschrieben. Neben den dort genannten Verbindungen können auch die in der EP-A1 0 018 949 offenbarten oder die bekannten Imidazolverbindungen der Formeln



worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander je für ein H-Atom, Methyl, Aethyl oder Phenyl stehen, verwendet werden. Die Imidazolverbindungen der angegebenen Formeln stellen bevorzugte katalytische Härtungsmittel dar.

Als cycloaliphatische Diamine (d) eignen sich sowohl solche, worin die primäre Aminogruppe direkt am cycloaliphatischen Ring gebunden ist, wie beispielsweise 1,2-Diaminocyclohexan oder Bis-(p-aminocyclohexyl)-methan, als auch solche, worin die Aminogruppe über eine Methylengruppe an den cycloaliphatischen Ring gebunden ist, wie beispielsweise 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin oder 1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan.

Die aliphatischen, höchstens eine sterisch ungehinderte primäre Aminogruppe enthaltenden Di- oder Polyamine (d) weisen also nur eine oder keine freie Aminogruppe im Molekül auf. Die übrigen Aminogruppen sind entweder substituiert oder sterisch gehindert. Als Beispiele solcher Di- und Polyamine (d) seien genannt: N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diäthylaminopropylamin, 1-N,N-Dimethylaminopropyl-1,3-diaminopropan, 1-N,N-Dimethylamino-3-(β -cyanoäthylamino)-propan, 2,5-Diamino-2,5-dimethyl-n-hexan, 2,11-Diamino-2,11-dimethyl-n-dode-

can und 1,10-Diamino-2,2,12-trimethyl-n-tridecan.

Falls die Amine (d) im Molekül eine tertiäre Aminogruppe enthalten, kann die für die Härtung des Epoxidharzes (a) erforderliche Menge an Aminwasserstoffäquivalenten reduziert werden. Erfahrungsgemäss reduzieren sich die für (d) noch erforderlichen Aminwasserstoffäquivalente pro tertiäre Aminogruppe im Molekül auf maximal $1/3$.

Als Verstärkungsfasern für den erfindungsgemässen Faserverbund können die üblichen bei der Faserverstärkung von Werkstoffen verwendeten Fasern eingesetzt werden. Diese können organische oder anorganische Fasern, Naturfasern oder Synthesefasern sein und in Form von Geweben oder Gelegen, Vliesen oder Matten sowie in Form von Fasersträngen (Rovings), als Stapelfasern oder Endlosfasern vorliegen. Beispielsweise verwendet man als Verstärkungsfasern Glas-, Asbest-, Bor-, Kohlenstoff- oder Metallfasern sowie Aramidfasern, hochfeste Polyesterfasern oder Naturfasern aus Baumwolle oder Zellwolle. Solche Fasern und Gewebe daraus sind im Handel erhältlich.

Das Beschichten dieser Fasern bzw. Gewebe mit dem lösungsmittelfreien Epoxidharzgemisch kann nach den üblichen Imprägniermethoden, durch Bestreichen, Besprühen, oder Eintauchen, mittels Strangziehtechnik oder bei Endlosfasern nach dem Präzisionsfaserwicklungsverfahren (filament-winding) erfolgen.

Die mit dem Matrixharz beschichteten Fasermaterialien können an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet werden, wobei das Matrixharz allmählich in den noch schmelzbaren bzw. härtbaren B-Zustand umgewandelt wird und man sogenannte Prepregs erhält. Da das zum Imprägnieren verwendete Matrixharz lösungsmittelfrei ist, erübrigt sich ferner vor der Endhärtung der Verfahrensschritt für die restlose Entfernung des Lösungsmittels aus dem Faserverbund, der erforderlich ist, damit

im gehärteten Verbundstoff keine Poren bzw. Löcher durch Verdampfen von restlichem Lösungsmittel entstehen.

Die Herstellung von Prepregs aus dem erfindungsgemässen Faserverbund ist daher mit dem Vorteil verbunden, dass weder zum Verdampfen des Lösungsmittels noch zur Vorverlängerung des Harzes die entsprechenden Verfahrensschritte notwendig sind und kein Aufwand an Wärmeenergie erforderlich ist.

Der erfindungsgemässe Faserverbund liegt vorzugsweise in Form von Prepregs vor, die in bekannter Weise zur Herstellung von Laminaten verwendet werden können.

Die erfindungsgemässen Prepregs können bei Temperaturen unterhalb von 120°C voll ausgehärtet werden und sind daher vorteilhaft zur Herstellung von Faserverbundsystemen mit anderen Werkstoffen, insbesondere solchen, die Temperaturen oberhalb von 120°C schlecht vertragen, wie Holz oder Kunststoffe mit niedrigem Erweichungspunkt, wie beispielsweise ABS-Polymerisate, Polyäthylen oder PVC, geeignet.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist somit auch ein Faserverbundsystem, insbesondere ein Faserverbund-Laminat, das aus dem erfindungsgemässen Faserverbund und gegebenenfalls zusammen mit anderen Werkstoffen unter Formgebung und Vernetzen der Harzmatrix erhalten wird.

Der in den folgenden Beispielen angegebene Harzfluss wird wie folgt bestimmt:

2 quadratische Prepregstücke von z.B. 5 cm Kantenlänge werden gewogen (= G 1), genau aufeinandergelegt, dann zwischen 2 Trennpapieren oder Folien in eine auf 100°C vorgewärmte Presse gelegt. Diese wird sofort bis auf einen Druck von 2 MPa geschlossen. Nach 5 min. wird das so entstandene Laminat der heissen Presse entnommen und das aus-

geflossene Harz entlang des Laminatrandes abgeschnitten. Das Laminat wird wieder gewogen (=G 2). Die Gewichts Differenz von G 1 zu G 2 in % ausgedrückt ergibt den "Fluss".

Die Brauchbarkeit eines Prepregs wird üblicherweise an Hand seines Flusses bestimmt. Wenn der Fluss zu klein wird, z.B. kleiner als 10%, kann in der Regel ein Prepreg nicht mehr zu einem guten Laminat verpresst werden.

Die Glasumwandlungstemperatur (T_G) wird auf einem thermomechanischen Analysator TMA 40 der Fa. Mettler AG, bestimmt. Die Last auf dem eindringenden Stempel beträgt $0,5 \text{ N/mm}^2$, Aufheizgeschwindigkeit = 10°C/min . Das Gerät bestimmt die T_G vollautomatisch.

In der folgenden Beispielen steht für Aminwasserstoffäquivalent abgekürzt: N-H-Aequiv.

Beispiel 1: Es wird bei Raumtemperatur (RT) in einem Becherglas eine Epoxidharz/Härter-Mischung hergestellt aus

- 200 g Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidgehalt von 5,4 Äquivalenten/kg,
- 40 g technischem Benzylamin (0,70 N-H-Aequiv./Epoxidäquivalent),
- 4 g N-Methylimidazol (0,045 Mol/Epoxidäquivalent).

Diese Mischung hat eine für das Imprägnieren von feinen Glas- oder Kohlefasergeweben günstig tiefe Viskosität von 260 mPa.s bei 25°C und eine lange Topfzeit von 6 Stunden (h). Auf einer Polyäthylenfolie wird unidirektionales Glasgewebe (Interglas 92146 der Firma Interglas-Textil) mit dieser Mischung imprägniert und dann mit einer weiteren Folie zugedeckt. Mehrere solche imprägnierte Glasgewebe werden bei RT liegen gelassen, wobei das anfänglich nasse Prepreg innerhalb 16-20 h trocken wird und einen Harzgehalt von ungefähr 40 Gew.-% aufweist.

Um die Lagerfähigkeit dieser Prepregs zu bestimmen, wird täglich die Gelierzeit bei 100°C auf einer Heizplatte bestimmt. Ferner werden aus 12 Lagen solcher Prepregs in der Presse bei 100°C, 0,02 MPa und einer Pressdauer von 20 Minuten (min) Lamine hergestellt und deren inter-laminare Scherfestigkeit (ILS) nach ASTM-D-2344 am Kurzbiegebalken gemessen.

Lagerdauer bei RT Tage	Gelierzeit bei 100°C min.	Harzfluss %	ILS MPa	Glas- gehalt Gew.-%	T _G °C
0	11	-	-	-	83
0,75	3,5	-	53,2	74,6	
2	-	-	51,7	70,0	
3	2	18,4	-	-	
5	1,8	17,2	49,2	65,8	
7	1,35	12	47,6	60,5	

Die Prepregs sind nach bis zu 7 Tagen Lagerung bei RT noch verarbeitbar.

Beispiel 2: Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, indem man eine Mischung aus

100 g Epoxidharz gemäss Beispiel 1,

10 g technischem Benzylamin (0,35 N-H-Aequiv./Epoxidäquivalent) und

2 g N-Methylimidazol (0,045 Mol/Epoxidäquiv.)

einsetzt. Da diese Mischung vergleichsweise weniger Benzylamin enthält, ist sie höher viskos (870 mPa.s bei 25°C), hat dafür eine auf 8h verlängerte Topfzeit und ergibt eine höhere Glasumwandlungs-

temperatur (T_G):

T_G

nach Härtung 20 min/100°C:

87°C

60 min/100°C:

110°C

Analog Beispiel 1 werden Prepregs und Lamine hergestellt und deren ILS bestimmt.

Lagerdauer bei RT	ILS nach 20 min/100°C		Glasgehalt
0 Tage	52,6	MPa	78,8%
2 Tage	53,6	MPa	70,2%
5 Tage	50,4	MPa	59,4%

Beispiele 3-9: Das Benzylamin in den Beispielen 1 und 2 wird durch andere primäre Monoamine ersetzt.

Beispiel		3	4	5	6	7	8	9
Epoxidharz	[g]	100	100	100	100	100	100	100
n-Octylamin	[g]	15						
(N-H-Aequiv./Epoxidäquiv.)		(0,43)						
2-Phenyläthylamin	[g]		15	15	15			
(N-H-Aequiv./Epoxidäquiv.)			(0,46)					
3-(2-Aethylhexoxy)-propylamin	[g]					20		7
(N-H-Aequiv./Epoxidäquiv.)						(0,40)		(0,14)
2-(2-Aminoäthoxy)-äthanol	[g]						20	13
(N-H-Aequiv./Epoxidäquiv.)							(0,71)	(0,46)
2-Phenylimidazol	[g]			2	2	2		
(Mol/Epoxidäquivalent)				(0,026)	(0,046)			
N-Methylimidazol	[g]							
(Mol/Epoxidäquivalent)								
RT-Lagerung		Gelierzzeit bei 100°C [min]						
0 Tage		> 70	> 70	20	11	14,5	6	6
1 Tag				12	2,75	5	1,5	1,5
4 Tage				2,25	0,7	1)	1)	1)
5 Tage				1,8				
6 Tage				1,5	0,25			
7 Tage		> 70 ²⁾	> 70 ²⁾					
Prepreg trocken nach: [h]		15	15	20	< 20	< 20	< 20	< 20
Lagerfähigkeit [Tage]		>> 7	>> 7	6	3	3	2	2

1) gelieft

2) gelieft nicht

Beispiel 10: Es wird wie im Beispiel 1 vorgegangen, indem man eine Mischung aus

100 g Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidgehalt von 5,3 Aequivalente/kg,

29,4 g N,N'-Bis-(2'-cyanoäthyl)-1,6-diaminohexan (0,50 N-H-Aequivalente/Epoxidäquivalent) und

7,6 g 1,2-Diaminocyclohexan (0,50 N-H-Aequivalente/Epoxidäquivalent)

zum Imprägnieren von Glasgewebe einsetzt und durch Vorreaktion im Umluftofen bei 130°C während 6 Minuten ein leicht klebriges, flexibles Prepreg hergestellt.

Lagerfähigkeitsprüfung

Lagerdauer bei 10°C	Flexibilität	Klebrigkeit	Harzfluss [%]
0 Tage	gut	leicht	31-34
3 Tage	gut	wenig	15,5
4 Tage	gut	wenig	22,3
5 Tage	gut	sehr wenig	6,6
6 Tage	gut	sehr wenig	6,3
7 Tage	gut	trocken	0,7

Dieses Prepreg ist mehr als 4 Tage einwandfrei lagerfähig.

Beispiel 11: Zur Herstellung von Prepregs im B-Zustand, d.h. dem Zustand des Prepregs, wo es nicht mehr nass, sondern eher trocken oder bestenfalls noch leicht klebrig ist, durch kurzes Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur, wird eine Mischung eingesetzt aus:

100 g Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit 5,3 Epoxidäquivalenten/kg,

15 g Benzylamin (0,52 N-H-Aequivalente/Epoxidäquivalent) und

2 g 2-Aethylimidazol (0,04 Mol/Epoxidäquivalent).

Das 2-Aethylimidazol wird zunächst bei 40-50°C im Benzylamin gelöst, dann bei RT ins Epoxidharz eingerührt, wobei die Mischung eine Viskosität von 640 MPa.s bei 25°C und eine Topfzeit (Tecam, 23°C) von 3,5 h aufweist.

Mit dieser Mischung werden Glasgewebe "Typ 92146 der Interglas" imprägniert und in einem Umluftofen vorreagieren gelassen bis zum gewünschten B-Zustand. Dann werden aus 12 Prepreglagen bei 100°C innerhalb 20 min. Lamine gepresst.

Trocknungsbedingungen	A	B
180 sek. bei °C	129-132	128-130
Aspekt d. Prepregs bei 20°	farblos trocken, flexibel	farblos leicht klebrig, flexibel
Lagerung d. Prepregs bei 5-10° [Tage]	3	43
Aspekt nach Lagerung	flexibel	spröde
Gelierzzeit	4	
ILS [MPa]	47,5	47
Glasgehalt [%]	77,2	75

Mit dem Prepreg B wird noch die Zugscherfestigkeit (ZSF) in Abhängigkeit der Prepreglagerungsdauer im Kühlschrank bestimmt. Hierzu werden 2 Aluminium-Blechstreifen (Anticorrodal[®] 100) von 25 mm Breite und 1,5 mm Dicke mittels eines Prepregstückes mit einer Ueberlappung von 12,5 mm verklebt. Härtung 20 min. bei 100°C; Prüfung nach DIN 53283

Lagerung d. Prepregs bei 10°C (Tage)	ZSF (MPa)
0	8,0 ± 2,5
7	10,0 ± 2,5
20	8,5 ± 2,6

Beispiele 12-14: Es wird wie in den vorangegangenen Beispielen vorgegangen. Es werden jeweils 100 g eines mittelviskosen Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit 5,3 Epoxidäquivalenten/kg verwendet.

Beispiel		12	13	14
Benzylamin [g]		10	15	10
(N-H-Aequiv./Epoxidäquiv.)		0,35	0,53	0,35
1,2-Diaminocyclohexan [g]		2,5		
(N-H-Aequiv./Epoxidäquiv.)		0,165		
1-N,N-Dimethylaminopropyl-1,3-diaminopropan [g]			0,6	
(N-N-Aequiv./Epoxidäquiv.)			0,02	
1-N,N-Dimethylamino-3-(β -cyano-äthylamino)-propan [g]		2,5	1,4	
(N-H-Aequiv./Epoxidäquiv.)		0,03	0,02	
1,3-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan [g]				12
(N-H-Aequiv./Epoxidäquiv.)				0,64
Lagerung bei RT		Gelierzzeit bei 100°C, min.		
0 Tage		7	8,5	4,5
2 Tage		1	2,25	
7 Tage		0,5	1,5	
23 Tage				
<u>Prepreg Herstellung</u>		Glasgewebe "Interglas 91745"		
Ofentemperatur °C		128-133	130-132	100
Vorreaktionszeit min.		2,5	2,5	3
Lagerung bei 10°C		Flexibilität (1= sehr flexibel, 4 = steif)		
0 Tage		1	1	2
1 Tag		1	1-2	2-3
6 Tage		3	2-3	4
Kühlschranklagerfähigkeit [Tage]		4	5	6*

* Aufgrund des Harzflusses von noch 12%.

Beispiel 15: Zu 100 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidgehalt von 5,3 Äquivalenten/kg wird ein Amingemisch aus 15 g Benzylamin (0,53 N-H-Äquivalent/Epoxidäquivalent) und 3 g 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol (0,021 Mol/Epoxidäquivalent) gegeben und solange miteinander vermischt, bis die Mischung schlierenfrei ist. Mit dieser Harzmischung werden einerseits Aluminiumschälchen von 5 cm Durchmesser mit je 4 g beschickt und andererseits Glasgewebestücke (Interglasgewebe 92146 der Firma Interglas-Textil GmbH/DE) imprägniert.

Die Harzmischungen in den Aluminiumschälchen werden in einem Exsikkator über Silikagel bei Raumtemperatur (RT) gelagert. An diesen Harzmischungen werden periodisch die Gelierzeiten bei 100°C bestimmt.

Die imprägnierten Glasgewebe werden ebenfalls bei RT zwischen zwei Polyäthylenfolien gelagert. An diesen Prepregstücken wird der Fluss bei 100°C bestimmt.

Eine bei 100°C während 30 Minuten gehärtete Harzmischung weist einen T_g -Wert von 86°C auf. Ein analog Beispiel 11 unter Verwendung von zwei Aluminium-Blechstreifen und den imprägnierten Glasgewebestücken hergestelltes Laminat, gehärtet bei 100°C während 30 Minuten, weist eine ZSF von 13,6 MPa auf.

Lagerdauer bei RT (Tage)	Mischungen Gelierzzeit bei 100°C ('Minuten, "Sekunden)	Prepregs Harzfluss bei 100°C (%)	ILS (MPa)
0	9'53"		56,3
1	3'42"	16	
2	3'22"	19,5	
4	3'14"	13,7	
5	3'06"		
8	2'49"		
12	~ 1'	9,8	

Beispiele 16 und 17: Analog Beispiel 15 werden Prepregs und Lamine hergestellt, wobei anstelle des Amingemisches jetzt Cyclohexylamin und 2-Aethylimidazol eingesetzt werden.

Beispiel	16	17
Epoxidharz [g]	100	100
Cyclohexylamin [g] (NH-Aequiv./Epoxidäquiv.)	9,2 (0,36)	14 (0,53)
2-Aethylimidazol [g] (Mol/Epoxidäquivalent)	2,6 (0,051)	2,3 (0,054)
Viskosität der Mischung bei 25°C [mPa·s]	1820	900
Topfzeit (TECAM*) [min.]	326	292
RT-Lagerung (über Silikagel)	Gelierzzeit bei 100°C [min, sec]	
0 Tage	12'06"	13'45"
1 Tag	7'30"	9'00"
5 Tage	2'38"	4'23"
10 Tage	2'00"	4'01"
T _G (TMA 40) nach 1 Tag RT-Lagerung,		
Härtung: 20 Min, 100°C [°C]	121	114
Härtung: 60 Min, 100°C [°C]	124	118
Prepregherstellung mit Glasgewebe (92146)		
Imprägnierung bei RT		ausgezeichnet
B-Stufe (grifftrocken) bei RT nach [Stunden]		25 - 27
Harzgehalt [%]		38
Harzfluss bei 100°C nach		
1 Tag RT-Lagerung [%]		26
5 Tagen RT-Lagerung [%]		23,6
ILS nach 1 Tag RT-Lagerung und Härtung bei 100°C während 20 Minuten		
Glasfaserprepregs [mPa]		51,8
Kohlefaserprepregs [mPa]		20,3

* Die Bestimmung der Topfzeit wurde nach Tecam gemäss British Standard 3532 (1967) mit einem TECAM[®]-Geltimer-Gerät der Fa. Techma Ltd., Cambridge, durchgeführt. Dabei wird die Zeit bestimmt, bis sich ein in 100 g Harz/Härter-Mischung auf und ab bewogender Stempel infolge Gelierung der Masse nicht mehr bewegen kann (Starttemperatur 23°C).

Patentansprüche

1. Mit einer härtbaren, lösungsmittelfreien Epoxidharzmatrix imprägnierter Faserverbund, enthaltend

- (a) ein flüssiges Epoxidharz oder ein flüssiges Epoxidharzgemisch,
- (b) ein aliphatisches oder cycloaliphatisches primäres Monoamin und/oder disekundäres Diamin und
- (c) ein katalytisch härtendes tertiäres Amin oder
- (d) ein cycloaliphatisches Diamin oder ein aliphatisches, höchstens eine sterisch ungehinderte primäre Aminogruppe enthaltendes Di- oder Polyamin,

wobei in der härtbaren Epoxidharzmatrix pro 1 Epoxidäquivalent des Epoxidharzes (a) 0,15 bis 0,8 Aminwasserstoffäquivalente der Aminkomponente (b) und 0,01 bis 0,1 Mole des tertiären Amins (c) oder 0,85 bis 0,2 Aminwasserstoffäquivalente der Aminkomponente (d) enthalten sind und die Summe der Aminwasserstoffäquivalente aus (b) und (d) 0,85 bis 1,2 pro 1 Epoxidäquivalent beträgt.

2. Faserverbund gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der härtbaren Epoxidharzmatrix pro 1 Epoxidäquivalent 0,2 bis 0,7 Aminwasserstoffäquivalente der Aminkomponente (b) und 0,02 bis 0,06 Mole des tertiären Amins (c) oder 0,7 bis 0,15 Aminwasserstoffäquivalente der Aminkomponente (d) enthalten sind und die Summe der Aminwasserstoffäquivalente aus (b) und (d) 0,9 bis 1,1 pro 1 Epoxidäquivalent beträgt.

3. Faserverbund gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die härtbare Epoxidharzmatrix aus den Komponenten (a), (b) und (c) besteht.

4. Faserverbund gemäss Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein primäres Monoamin ist.

5. Faserverbund gemäss Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) eine Imidazolverbindung ist.
6. Faserverbund gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er in Form eines Prepregs vorliegt.
7. Faserverbundsystem, insbesondere Faserverbund-Laminat, hergestellt aus dem Faserverbund gemäss Anspruch 1 und gegebenenfalls anderen Werkstoffen unter Formgebung und Vernetzen der Harzmatrix.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	FR-A-2 238 736 (SCHERING AG) * Anspruch * -----	1-7	C 08 G 59/50 C 08 J 5/24
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 08 G C 08 J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-10-1984	Prüfer DECOCKER L.
<div><div><p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p><p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p><p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p><p>A : technologischer Hintergrund</p><p>O : mündliche Offenbarung</p><p>P : Zwischenliteratur</p><p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p></div><div><p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p><p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p><p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p><p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p></div></div>			